

Оценка качества эмиссионных составов металлопористого катода методом рентгенофазового анализа

Т.М. Крачковская^{1,2}, А.В. Ушаков³, М.А. Попова³, К.В. Пяткина¹, Ю.А. Одинцова¹

¹АО «НПП «Алмаз»

²СГТУ им. Ю.А. Гагарина

³СГУ им. Н.Г. Чернышевского

Аннотация: в работе представлено исследование активных составов металлопористого катода (МПК) базовыми методами оценки и методом рентгенофазового анализа (РФА). Отмечены закономерности влияния выявленных параметров на эмиссионную способность МПК.

Ключевые слова: металлопористый катод, активное вещество, рентгенофазовый анализ.

1. Введение

Известно, что одним из важных факторов, влияющих на эмиссионные свойства металлопористого катода (МПК), является состав его активного вещества (АВ), в частности, алюмосиликата бария-кальция. В свою очередь, свойства состава определяются качеством исходных компонентов и строгим соблюдением технологии его изготовления. В реальности получить полностью идентичные активные составы невозможно из-за наличия разброса (в допустимом диапазоне) параметров исходных компонентов и технологического процесса, при соблюдении которых АВ тем не менее должно обладать надлежащими эмиссионными свойствами. Однако при серийном изготовлении МПК для СВЧ приборов было отмечено, что эмиссионные параметры готовых узлов, попадая в технологическую норму по эмиссии, могут отличаться достаточно сильно при прочих равных конструкторских и технологических параметрах изготовления катодов.

Согласно принятой на предприятии технологии, качество активных составов проверяется методом химического анализа с определением массовых долей оксидов бария, кальция, алюминия и кремния, а также определением эмиссионных параметров, в частности, характеристической температуры катода-свидетеля в диоде. Несмотря на эти проверки, в готовых узлах наблюдаются тенденции, когда от партии к партии имеется разброс как по проценту годных катодов, так и по эмиссионным параметрам.

В связи с этим предлагается использовать современный метод рентгенофазового анализа (РФА) активных составов и их исходных компонентов, который даст информацию о качестве эмиссионного вещества до пропитки катодов. Для серийного использования данного метода потребуется набор статистических данных для выработки критериев годности и их сопоставления с уже используемыми методиками, а в последующем, возможно, и отказ от них для снижения трудоемкости.

2. Результаты исследований

Для исследования были выбраны две партии активного состава алюмосиликата бария-кальция с соотношением $3\text{BaO } 0,5\text{CaO } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 0,5\text{SiO}_2$. Исходные навески для синтеза обеих партий были одинаковы. Этапы изготовления: перемешивание, сушка, спекание, сушка до постоянного веса и прессование в штабики, спекание и зачистка также были идентичны в рамках технологических допусков. По мере готовности

составы прошли контроль методом химического анализа по серийной технологии, критерием которого является количественное соответствие массовых долей оксидов бария, кальция, алюминия и кремния установленным диапазонам. Результаты измерений составов и критерии оценки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры активных составов

Партия	BaO, %	CaO, %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %
1	76,1	4,67	14,95	4,28
2	75,08	3,75	15,05	6,12
Эталон	72,2-76,2	3,0-6,0	14,9-17,9	3,4-6,4

Из таблицы 1 следует, что обе партии являются годными по критерию химического анализа, однако делать вывод о том, какой состав будет более эмиссионно-активным, по этим данным не представляется возможным.

Для следующего этапа проверки АВ были собраны диоды с катодами-свидетелями на предмет определения характеристической температуры T_x , при которой ток катода уменьшается на 10% и дальнейшее снижение температуры сопровождается переходом работы катода из режима ограничения пространственным зарядом в режим ограничения тока. Так, для катода с пропиткой АВ 1 партии измерение показало $T_x=958$ °С_{ярк}, для катода с пропиткой АВ 2 партии - $T_x=930$ °С_{ярк} для плотности тока $j=1$ А/см² при норме для непокрытого катода ≤ 1000 °С_{ярк}. Из этого этапа следует, что обе партии также попадают в критерий годности, при этом АВ 2 партии обладает лучшей эмиссионной активностью.

Оба состава были использованы при в серийном производстве одного и того же изделия. Для катодов, пропитанных двумя партиями АВ, были определены характеристические напряжения $U_{нх}$ (при котором происходит 20% спад по току), как критерий эмиссионной способности. Для катодов, пропитанных 1 партией АВ, среднее значение характеристического напряжения составило $U_{нх1}=10,44$ В, для катодов, с пропиткой 2 партией АВ - $U_{нх2}=10,16$ В при норме для этого изделия $\leq 10,5$ В. Кроме того, количество бракованных по эмиссии узлов для 1-й партии АВ оказалось больше, чем для 2-й.

Для получения дополнительной информации о качестве активных составов и возможном понимании влияния их химических свойств на эмиссионную способность был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) исходных компонентов для синтеза эмиссионных составов (рисунки 1-4), а также обеих партий АВ (рисунки 5-6) с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т и базы данных PDF-2.

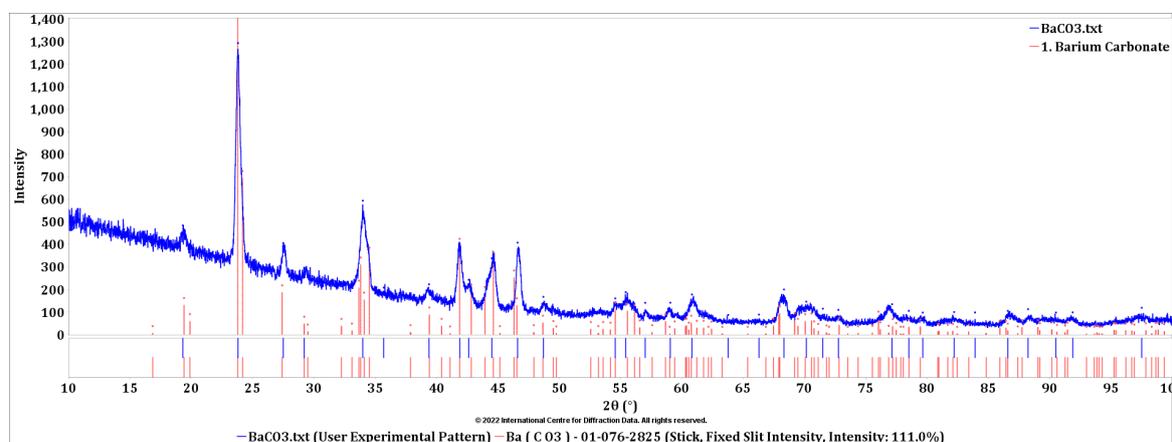


Рисунок 1. Дифрактограмма образца исходного карбоната бария и сопоставление с карточкой карбоната бария.

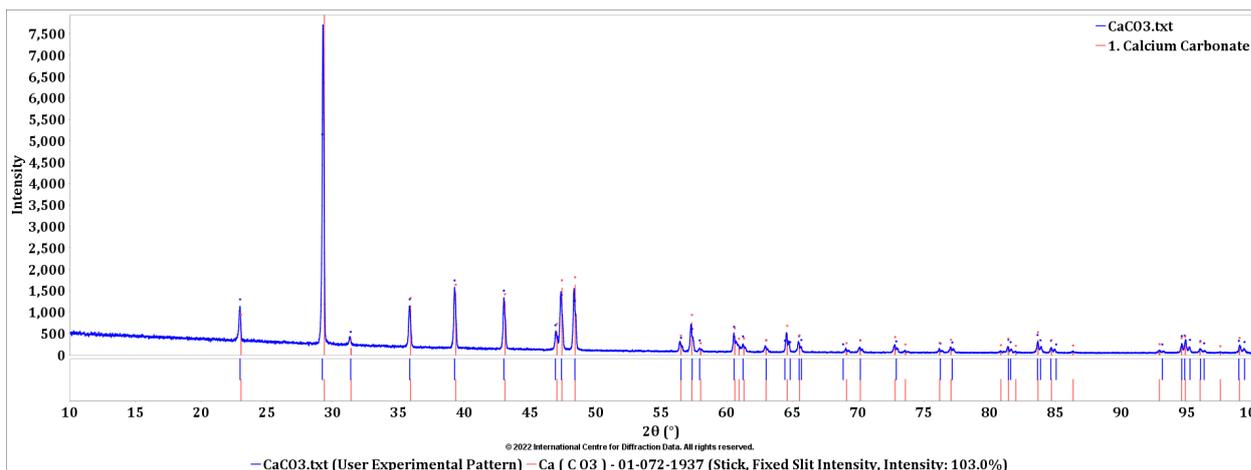


Рисунок 2. Дифрактограмма образца исходного карбоната кальция и сопоставление с карточкой карбоната кальция.

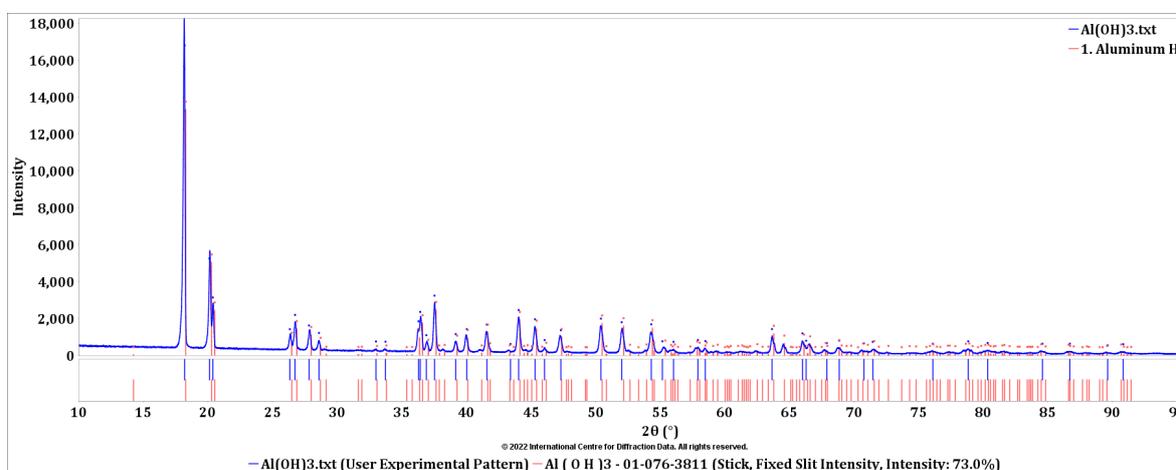


Рисунок 3. Дифрактограмма образца исходного гидроксида алюминия и сопоставление с карточкой гидроксида алюминия.

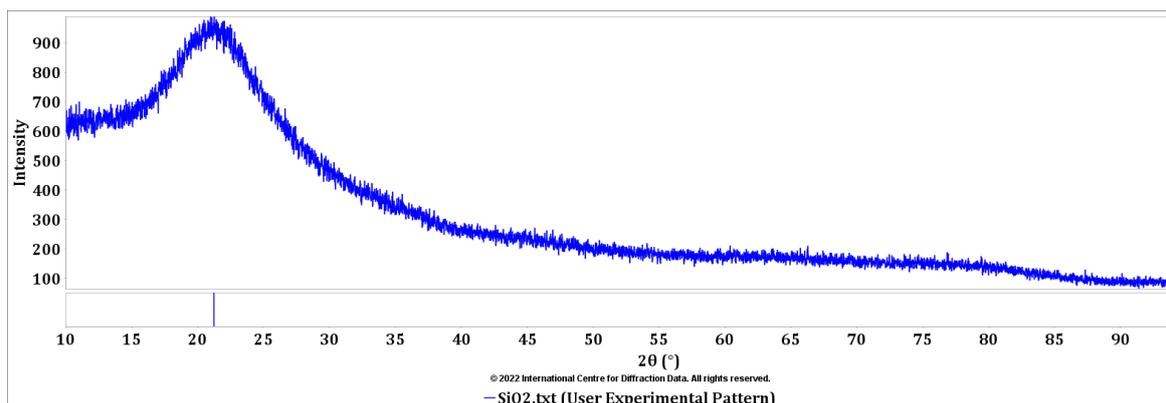


Рисунок 4. Дифрактограмма образца исходного оксида кремния.

Для синтеза обеих партий в качестве исходных компонентов использовались гидроокись алюминия и оксид кремния одинаковых партий, а партии карбонатов бария и кальция отличались.

РФА карбоната бария (рисунок 1), входящего в состав 1 партии АВ показал, что реагент имеет шум со значительной интенсивностью, что говорит о низкой кристалличности основной фазы. РФА карбоната кальция (рисунок 2), входящего в состав 2 партии АВ, и гидроксида алюминия показал, что реагенты хорошо

окристаллизованы, пики на дифрактограмме полностью соответствуют пикам в карточках соответствующих реагентов, а оксид кремния (рисунок 4) имеет аморфную структуру, поскольку наблюдается только гало около 20° .

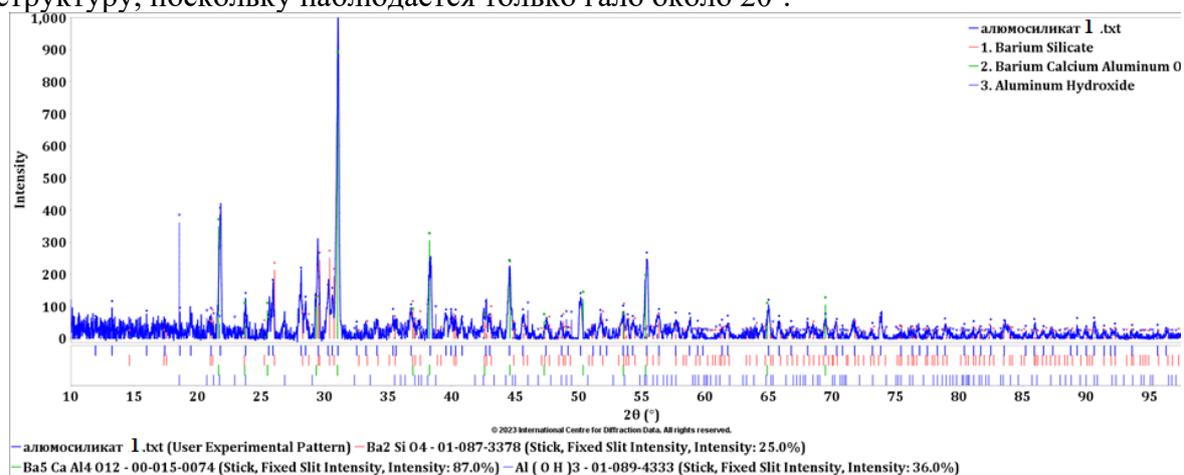


Рисунок 5. Дифрактограмма образца исходного алумосиликата партии 1 и сопоставление с карточками силиката бария, оксида алюмокальциябария, гидроксида алюминия.

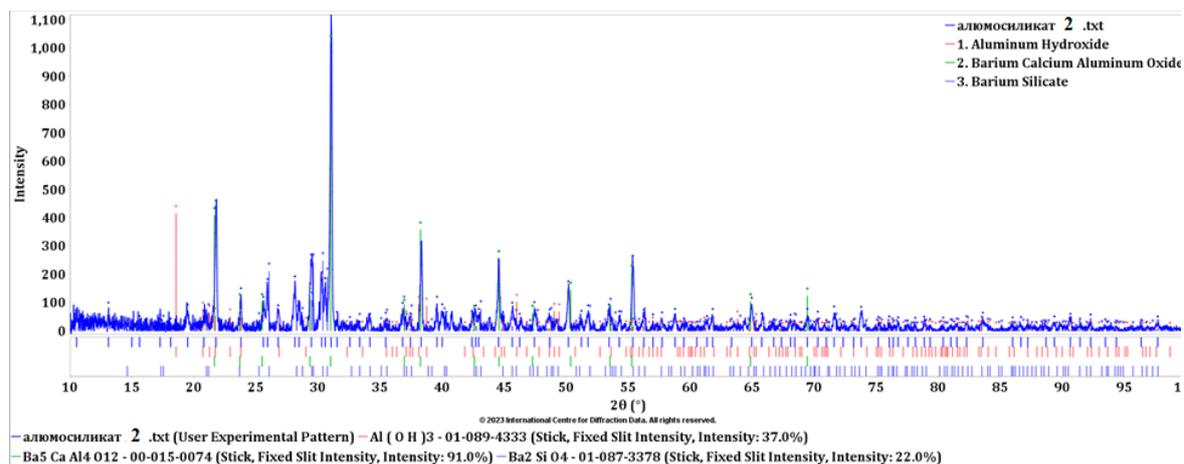


Рисунок 6. Дифрактограмма образца исходного алумосиликата партии 2 и сопоставление с карточками силиката бария, оксида алюмокальциябария, гидроксида алюминия.

Из рисунков 5-6 следует, что алумосиликат 1 и 2 партии имеют одинаковый набор интенсивных пиков и отличное друг от друга отношение интенсивностей. Образцы алумосиликатов плохо окристаллизованы. Самые интенсивные пики принадлежат фазе $Ba_5CaAl_4O_{12}$, вероятно, являющейся основной. Пики, имеющие малую интенсивность, сливаются с фоном, что затрудняет характеристику образцов. В образцах алумосиликатов бария найдены дополнительные пики второстепенных фаз: гидроксида алюминия и силиката бария. Присутствие фазы реагента (гидроксид алюминия) или промежуточного вещества (силикат бария) свидетельствует о неполном реагировании в процессе изготовления. При допустимом разбросе любой из реагентов вполне мог быть взят с избытком или недостатком в сравнении со стехиометрией, что и приводит к различию партий по фазовому составу.

Из проведенного анализа следует, что партии алумосиликатов сходны по химическому составу, отличны по фазовому составу, и это сказывается на их эмиссионных свойствах. Причинами этого могут быть как качество исходных компонентов, так и особенности синтеза. В дальнейшем планируется набор статистических данных и выработка критерия оптимальных параметров АВ, измеряемых методом РФА.